

補助事業番号 2022M-221

補助事業名 2022年度 拡張 π 共役強誘電性液晶を用いた高効率有機薄膜太陽電池の開発 補助事業

補助事業者名 香川大学創造工学部・教授・舟橋正浩

1 研究の概要

申請者は、液晶相での電子伝導を実現し、液晶性電界効果型トランジスターの開発に成功している。さらに、キラル側鎖と拡張された π 電子共役系を有する液晶が、光伝導性と強誘電性を示し、バルク光起電力効果を示すことを見出した。バルク光起電力効果は、強誘電体の内部電界によって光起電力が発生する現象であり、バンドギャップよりもはるかに大きい起電力が発生することが可能である。本研究では、p型の強誘電性液晶とn型半導体分子を混合してバルクヘテロ接合を形成し、バンドギャップ以上の開放電圧と高いエネルギー変換効率を示す光起電力素子を開発する。強誘電性液晶の π 電子共役系の拡張、分極率の向上、相分離構造の制御を検討する。

2 研究の目的と背景

既存の太陽電池では、p-n接合やショットキー接合界面での局所的な内部電界を利用して光キャリアの解離・輸送を行っているため、開放電圧 (V_{oc}) は半導体のバンドギャップや正負両電極の仕事関数の差に制限され、最大でも0.8 V程度である。2 V以上の V_{oc} を実現するには、タンデム構造が必要であり、製造コストに問題がある。

申請者は強誘電性液晶に拡張 π 電子共役系を組み込んだ「拡張 π 共役強誘電性液晶」を合成し、強誘電相におけるバルク光起電力効果を見出している (*JMCC*, **3**, 1982 (2015); *PCCP*, **19**, 16446 (2017); *Org. Electron.* **62**, 311 (2018).)。強誘電体では自発分極から生じた内部電場によって光起電力が発生するため、原理的にはバンドギャップを超える大きな起電力が発生する。このようなバルク光起電力効果はBiFeO₃などの無機材料では例があるものの、有機材料は例が非常に限られている。

これまで、p型の拡張 π 共役強誘電性液晶にn型のフラーレン誘導体を添加してバルクヘテロ接合を形成することにより、分光感度の可視域への拡大と光キャリア生成効率の向上を実現できた (*Org. Electron.*, **87**, 105962 (2020).)。さらに、乳酸エステルを導入した液晶性ターチオフェン誘導体とフラーレン誘導体との混合系では、巨視的な相分離が起こり、1.2 Vを超える V_{oc} を実現できた。近紫外-青色域での外部量子収率は75 %を超えるが、可視域の吸収が弱いため、エネルギー変換率は低い (*Mater. Chem. Front.*, **5**, 8265-8274 (2021).)。通常の有機太陽電池と異なり、正負両電極は同じITO電極を使用でき、電池の極性を反転させることもできる。現在の問題は、下記の3点である。

- ・ V_{oc} がバンドギャップよりも低い。
- ・ 光吸収帯が500 nm以下であり、エネルギー変換率が低い。
- ・ p型半導体/n型半導体の相分離構造が制御されていない。

本研究課題では、p型強誘電性液晶/n型有機半導体からなるバルクヘテロ接合構造を構築し、3 V以上の開放電圧、5 %以上のエネルギー変換効率を示す有機薄膜太陽電池の実現を目指す。 V_{oc} 増大のための分極率の増大、光吸収領域の長波長化のための π 電子共役系の拡張を行う。加えて、強誘電性を有するn型半導体を合成し、p/n界面での分極を利用した光キャリア生成効率の増大を検討する。

3 研究内容

1. 強誘電性と分子凝集構造の相関の検討

(<https://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~m-funa/JKA2022Report.pdf>)

左右非対称な π 電子共役系に乳酸部位を二か所導入したジアステレオマーを合成し、強誘電性や光起電力効果を比較した。強誘電性、および、バルク光起電力効果発現に必要な分子構造、および、分子凝集構造を検討した。

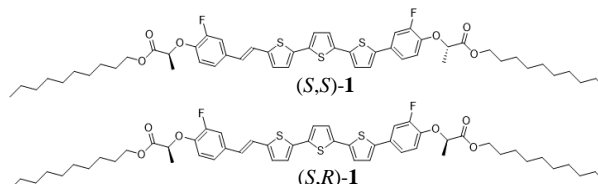


図1 ジアステレオマーの分子構造

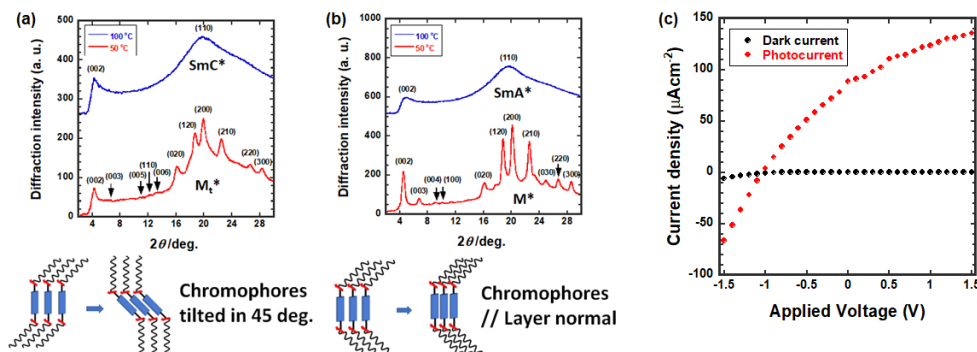


図2(a) 化合物(*S,S*)-1、および、(b) (*S,R*)-1のX線回折パターンと液晶相での分子凝集構造の模式図 (c) 化合物(*S,S*)-1の強誘電相での電流電圧特性

2. π 共役系を拡張した強誘電性液晶の合成と光起電力効果の検討

(<https://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~m-funa/JKA2022Report.pdf>)

バルク光起電力効果のエネルギー変換効率向上のため、 π 電子共役系を拡張したクインケチオフェン誘導体を合成し、自発分極、電荷輸送の評価を行った。さらに、液晶相での光起電力効果を検討した。

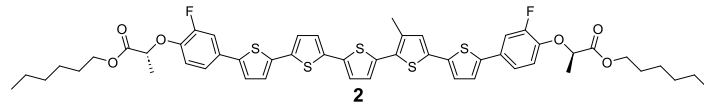


図3 クインケチオフエン誘導体 2 の分子構造

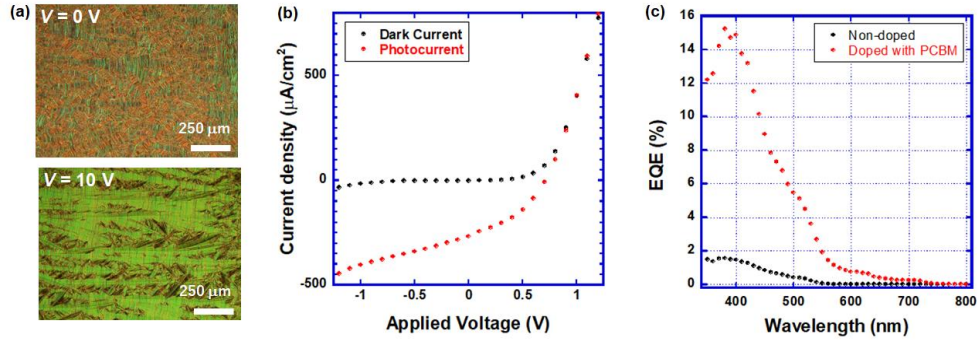


図4 (a) 化合物2の70°Cでの偏光顕微鏡写真 (b) 化合物2の70°Cでの電流電圧特性 (c) 化合物2/PCBM混合物の光電流スペクトル

3. 側鎖に乳酸ダイマーを導入した強誘電性液晶の光起電力効果

(<https://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~m-funa/JKA2022Report.pdf>)

バルクでの分極緩和を抑制し、出力電圧の安定化を実現するため、側鎖の運動性の抑制を検討した。乳酸ダイマーを側鎖に導入したターチオフエン誘導体を合成し、液晶性、自発分極、光起電力の評価を行った。

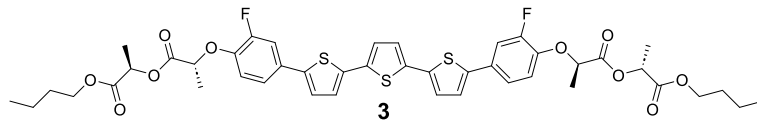


図5 乳酸ダイマーを側鎖に導入したターチオフエン誘導体 3 の分子構造

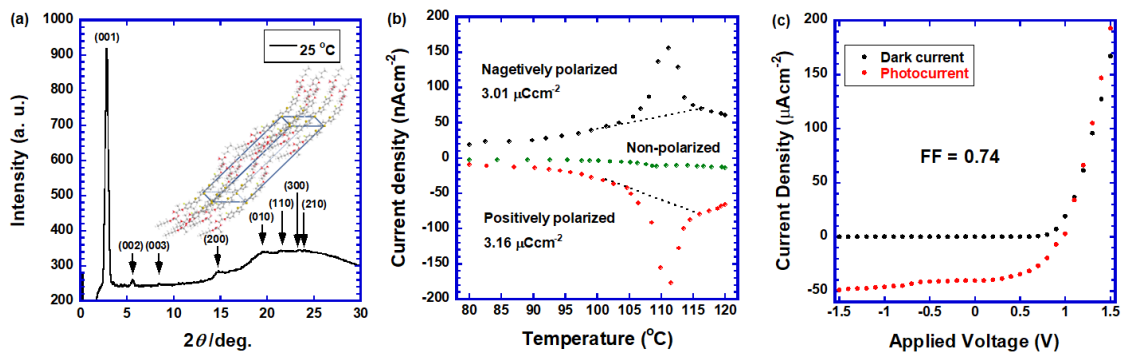


図6 (a) 化合物3の室温でのX線回折パターン (b) 化合物3の熱刺激電流 (c) 化合物3の50°Cでの電流-電圧特性

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究が進展すれば、従来p-n接合と半導体のバンドギャップによって支配されていた太陽電池とは全く異なった原理に基づく太陽電池を実現でき、既存の太陽電池に比べて大きな出力電圧を有するデバイスを作製できる可能性があり、エネルギー問題の解決に寄与できるものと期待される。自然エネルギー、特に太陽光発電は太陽エネルギーの資源としての密度の低さが大きな問題であり、大規模な発電には適しているとは言えない。しかし、小型情報端末のエネルギーをまかなえる小型の太陽電池を安価に作製することは、産業的・社会的な意義が非常に大きい。

また、バルク光起電力効果以外にも、自発分極によって生じた電極界面での電界によってホール・電子の注入障壁が低下し、低電界・厚膜で電界発光が起こることを見出している(分極誘起電界発光)。電荷輸送性と強誘電性がカップリングすることにより、光起電力素子以外にも、様々な光電子機能素子が実現できるものと考えている。

近年、ビスマスフェライトの強誘電層におけるシフトカレントが注目されている。有機物においても、テトラチアフルバレン/クロラニル電荷移動錯体の強誘電相においてシフトカレントが見出されており、強誘電体の光起電力効果が注目されつつある。申請者の研究はそのようなトレンドに先鞭をつけたものであり、国内外から高く評価されている。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本事業実施責任者は世界に先駆けて拡張 π 電子共役系を組み込んだ液晶化合物が半導体として挙動することを見出し、電界発光素子や電界効果型トランジスター、電気化学機能材料、円偏光発光材料へ展開できることを示してきた。本研究は、液晶という場を利用して、強誘電性による分極と半導体の電荷輸送をカップリングさせるもので、これまで取り組んできたソフトマターエレクトロニクス概念を大きく拡張するものである。

本研究の最初の着想は産総研勤務時の2005年にさかのぼるが、最初の論文を出版したのが現任地に異動して5年たった2015年であった。当初は学会発表を行っても本研究の重要性が認識されず、全く手ごたえを感じる事ができない状況が続いた。しかし、昨年あたりから、学会誌のCover Pictureに採択されたり、学会賞を受賞するなど、国内外で本研究の重要性が認識されつつある。本研究成果は現任地での研究教育の最も重要な成果と位置付けられるであろう。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

学術論文

1. Y. Matoba, S. Uemura, M. Funahashi*, Diastereomeric Effect on Bulk Photovoltaic Property and Polarized Electroluminescence in Ferroelectric Liquid Crystals Containing an Extended π -Conjugated Unit, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **96**, 247–256 (2023). Selected Paper, および、Inside Coverに採択
2. 舟橋正浩、「拡張 π 電子共役系を組み込んだ強誘電性液晶のバルク光起電力効果と分極誘起電界発光」、*液晶*, **27**, 56–67 (2023).

3. 舟橋正浩、「ナノ相分離型電子活性液晶材料の電気化学機能材料への展開」、機能材料, 43, 41-49 (2023).

授賞

2022年度日本液晶学会論文賞A 受賞

招待講演

1. Masahiro Funahashi 「Polarized light emission from ferroelectric liquid crystals with extended π -conjugated systems」 OLC2021-SWS2022 (19th International Conference on Optics of Liquid Crystals, Satellite Workshops 2022), Okinawa, Japan 2022/09/25-9/30 (国際会議)
2. 舟橋正浩 「拡張 π 電子共役系を導入した強誘電性液晶におけるバルク光起電力効果」 第7回材料相模セミナー 相模中央化学研究所 2023年3月3日

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの

<https://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~m-funa/JKA2022Report.pdf>

公益財団法人 JKA2022 年度補助事業 研究報告

2022 年度 拡張 π 共役強誘電性液晶を用いた高効率有機発光電圧素子の開発

1. 強誘電性液晶における π 共役光起電力素子の分子設計と電圧素子開発

拡張 π 共役強誘電性液晶は、分極光と伝導キャリアが相互作用することによりユニークな電圧素子を実現している。電圧素子の構造と材料特性を制御することによって、電圧素子の性能を向上させることが可能である。本研究では、電圧素子の性能を向上させるために、拡張 π 共役強誘電性液晶を用いた電圧素子の開発を行った。本研究では、電圧素子の性能を向上させるために、拡張 π 共役強誘電性液晶を用いた電圧素子の開発を行った。本研究では、電圧素子の性能を向上させるために、拡張 π 共役強誘電性液晶を用いた電圧素子の開発を行った。

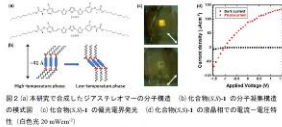


図2 (a)本研究で合成したジアステロマーの分子構造 (b)化合物2の分子構造 (c)化合物3の電圧素子の電圧-電流特性 (d)化合物2の電圧素子の電圧素子特性 (電圧: 20 mV/div)

図3 (a) 化合物1の電圧素子の電圧素子特性 (電圧: 20 mV/div) (b) 化合物2の電圧素子の電圧素子特性 (電圧: 20 mV/div) (c) 化合物3の電圧素子の電圧素子特性 (電圧: 20 mV/div)

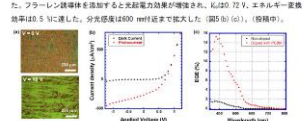


図3 (a) 化合物1の電圧素子の電圧素子特性 (b) 化合物2の電圧素子の電圧素子特性 (c) 化合物3の電圧素子の電圧素子特性

2. 強誘電性液晶を用いた電圧素子の分子設計と電圧素子開発

本研究では、電圧素子の性能を向上させるために、拡張 π 共役強誘電性液晶を用いた電圧素子の開発を行った。本研究では、電圧素子の性能を向上させるために、拡張 π 共役強誘電性液晶を用いた電圧素子の開発を行った。本研究では、電圧素子の性能を向上させるために、拡張 π 共役強誘電性液晶を用いた電圧素子の開発を行った。

3. 分極光の照射とフィルファクターの向上

分極光の照射により、電圧素子の性能を向上させることが可能である。本研究では、電圧素子の性能を向上させるために、分極光の照射を行った。本研究では、電圧素子の性能を向上させるために、分極光の照射を行った。

図4 (a) 化合物1の電圧素子の電圧素子特性 (電圧: 20 mV/div) (b) 化合物2の電圧素子の電圧素子特性 (電圧: 20 mV/div) (c) 化合物3の電圧素子の電圧素子特性 (電圧: 20 mV/div)



https://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~m-funa/Funahashi_2010_Research_8.html

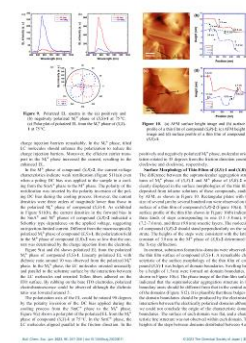
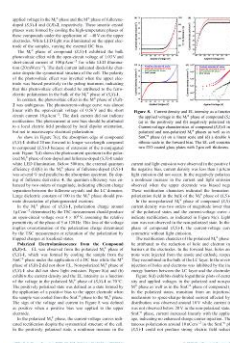
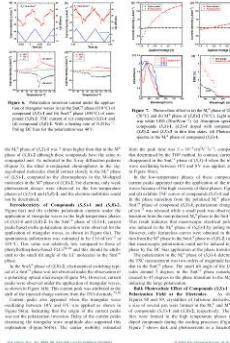
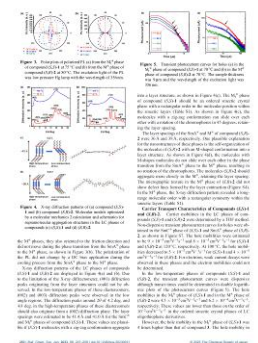
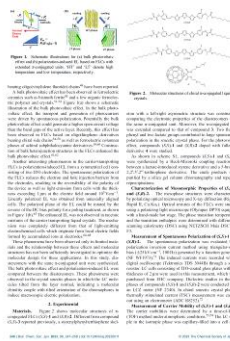
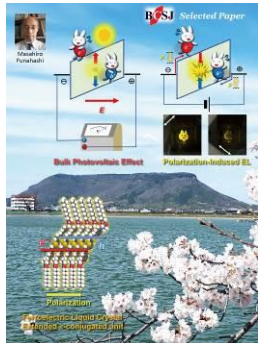
舟橋研究室 Funahashi Group 研究報告

拡張 π 共役強誘電性液晶を用いた高効率有機発光電圧素子の開発

MATERIALS CHEMISTRY FRONTIERS

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

<https://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/bcsj.20230011>



The authors have studied the effects of the intrinsic properties of the ferrocene liquid crystal on the photoelectric properties of the compound. The photoelectric properties of the compound were measured by the photoelectric cell. The results showed that the compound has a high photoresponse and a high current density. The photoelectric properties of the compound were also measured by the photoelectric cell. The results showed that the compound has a high photoresponse and a high current density. The photoelectric properties of the compound were also measured by the photoelectric cell. The results showed that the compound has a high photoresponse and a high current density.

The authors have studied the effects of the intrinsic properties of the ferrocene liquid crystal on the photoelectric properties of the compound. The photoelectric properties of the compound were measured by the photoelectric cell. The results showed that the compound has a high photoresponse and a high current density. The photoelectric properties of the compound were also measured by the photoelectric cell. The results showed that the compound has a high photoresponse and a high current density. The photoelectric properties of the compound were also measured by the photoelectric cell. The results showed that the compound has a high photoresponse and a high current density.

The authors have studied the effects of the intrinsic properties of the ferrocene liquid crystal on the photoelectric properties of the compound. The photoelectric properties of the compound were measured by the photoelectric cell. The results showed that the compound has a high photoresponse and a high current density. The photoelectric properties of the compound were also measured by the photoelectric cell. The results showed that the compound has a high photoresponse and a high current density. The photoelectric properties of the compound were also measured by the photoelectric cell. The results showed that the compound has a high photoresponse and a high current density.

The authors have studied the effects of the intrinsic properties of the ferrocene liquid crystal on the photoelectric properties of the compound. The photoelectric properties of the compound were measured by the photoelectric cell. The results showed that the compound has a high photoresponse and a high current density. The photoelectric properties of the compound were also measured by the photoelectric cell. The results showed that the compound has a high photoresponse and a high current density. The photoelectric properties of the compound were also measured by the photoelectric cell. The results showed that the compound has a high photoresponse and a high current density.

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 香川大学 創造工学部(カガワダイガク ソウゾウコウガクブ)

住所: 〒761-0396

香川県高松市林町2217-20

担当者 教授 舟橋正浩(フナハシマサヒロ)

担当部署: 香川大学創造工学部庶務係(カガワダイガクソウゾウコウガクブショムカリ)

E-mail: funahashi.masahiro@kagawa-u.ac.jp

U R L:

eng.kagawa-u.ac.jp/~m-funa/Funahashi_2010_Top.html

https://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~m-funa/Funahashi_2010_publication.html